

13

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: **09176331 A**

(43)Date of publication of
application: **08. 07 . 97**

(51)Int. Cl
C08J 5/04
C08F283/01
C08L 67/06

(21)Application number: **07351354**

(22)Date of filing: **26 . 12 . 95**

(71)Applicant: **NIPPON ZEON CO LTD**

(72)Inventor: **NAGASE TOSHIO**
TSUKAMOTO ATSUSHI

**(54)HIGH-STRENGTH SHEET MOLDING
COMPOUND OF UNSATURATED
POLYESTER RESIN AND ITS MOLDING**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a high-strength sheet molding compound of an unsaturated polyester resin capable of being molded at a low temperature under low pressure while having high strength without inducing air bubble in a molded material and capable of obtaining a beautiful molded material by mixing high-density glass fiber woven fabric as a reinforcing agent and thermoplastic resin powder as a thickener.

SOLUTION: This high-strength sheet molding

compound is composed of (A) 100 pts.wt. of an unsaturated polyester resin, (B) 30-120 pts.wt. of a liquid polymerizable monomer, (C) 40-180 pts.wt. of glass fiber woven fabric, (D) 20-120 pts.wt. of a thickener composed of thermoplastic resin powder and (E) 0.5-7 pts.wt. of a curing catalyst. Preferably, the compound is resin powder containing e.g. styrene as the component B, a material swelling by absorbing styrene as the component D and ³50wt.% of at least one kind of monomer unit selected from among an acrylate, a methacrylate and an aromatic vinyl compound.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

13

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-176331

(43) 公開日 平成9年(1997)7月8日

(51) IntCl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/04	C F E		C 0 8 J 5/04	C F E
C 0 8 F 283/01	M S A		C 0 8 F 283/01	M S A
C 0 8 L 67/06	M S F		C 0 8 L 67/06	M S F

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平7-351354

(22) 出願日 平成7年(1995)12月26日

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 永瀬 敏夫

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 塚本 淳

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(74) 代理人 弁理士 内山 充

(54) 【発明の名称】 不飽和ポリエステル樹脂高強度シートモールディングコンパウンド及びその成形方法

(57) 【要約】

【課題】 ガラス繊維織物を強化材として使用し、低温・低圧成形が可能で、成形時に発泡を生じることのない高強度シートモールディングコンパウンドを提供する。

【解決手段】 (A) 不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり、(B) 液状重合性単量体30~120重量部、(C) ガラス繊維織物40~180重量部、(D) 熱可塑性樹脂粉末からなる増粘剤20~120重量部及び(E) 硬化用触媒0.5~7重量部を含有してなる不飽和ポリエステル樹脂高強度シートモールディングコンパウンド。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 不飽和ポリエステル樹脂 100 重量部当たり、(B) 液状重合性単量体 30～120 重量部、(C) ガラス繊維織物 40～180 重量部、(D) 熱可塑性樹脂粉末からなる増粘剤 20～120 重量部及び (E) 硬化用触媒 0.5～7 重量部を含有してなる不飽和ポリエステル樹脂高強度シートモールディングコンパウンド。

【請求項 2】 請求項 1 記載の高強度シートモールディングコンパウンドを型に入れ、40～120℃に加熱し、10 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 5790 5795 5800 5805 5810 5815 5820 5825 5830 5835 5840 5845 5850 5855 5860 5865 5870 5875 5880 5885 5890 5895 5900 5905 5910 5915 5920 5925 5930 5935 5940 5945 5950 5955 5960 5965 5970 5975 5980 5985 5990 5995 6000 6005 6010 6015 6020 6025 6030 6035 6040 6045 6050 6055 6060 6065 6070 6075 6080 6085 6090 6095 6100 6105 6110 6115 6120 6125 6130 6135 6140 6145 6150 6155 6160 6165 6170 6175 6180 6185 6190 6195 6200 6205 6210 6215 6220 6225 6230 6235 6240 6245 6250 6255 6260 6265 6270 6275 6280 6285 6290 6295 6300 6305 6310 6315 6320 6325 6330 6335 6340 6345 6350 6355 6360 6365 6370 6375 6380 6385 6390 6395 6400 6405 6410 6415 6420 6425 6430 6435 6440 6445 6450 6455 6460 6465 6470 6475 6480 6485 6490 6495 6500 6505 6510 6515 6520 6525 6530 6535 6540 6545 6550 6555 6560 6565 6570 6575 6580 6585 6590 6595 6600 6605 6610 6615 6620 6625 6630 6635 6640 6645 6650 6655 6660 6665 6670 6675 6680 6685 6690 6695 6700 6705 6710 6715 6720 6725 6730 6735 6740 6745 6750 6755 6760 6765 6770 6775 6780 6785 6790 6795 6800 6805 6810 6815 6820 6825 6830 6835 6840 6845 6850 6855 6860 6865 6870 6875 6880 6885 6890 6895 6900 6905 6910 6915 6920 6925 6930 6935 6940 6945 6950 6955 6960 6965 6970 6975 6980 6985 6990 6995 7000 7005 7010 7015 7020 7025 7030 7035 7040 7045 7050 7055 7060 7065 7070 7075 7080 7085 7090 7095 7100 7105 7110 7115 7120 7125 7130 7135 7140 7145 7150 7155 7160 7165 7170 7175 7180 7185 7190 7195 7200 7205 7210 7215 7220 7225 7230 7235 7240 7245 7250 7255 7260 7265 7270 7275 7280 7285 7290 7295 7300 7305 7310 7315 7320 7325 7330 7335 7340 7345 7350 7355 7360 7365 7370 7375 7380 7385 7390 7395 7400 7405 7410 7415 7420 7425 7430 7435 7440 7445 7450 7455 7460 7465 7470 7475 7480 7485 7490 7495 7500 7505 7510 7515 7520 7525 7530 7535 7540 7545 7550 7555 7560 7565 7570 7575 7580 7585 7590 7595 7600 7605 7610 7615 7620 7625 7630 7635 7640 7645 7650 7655 7660 7665 7670 7675 7680 7685 7690 7695 7700 7705 7710 7715 7720 7725 7730 7735 7740 7745 7750 7755 7760 7765 7770 7775 7780 7785 7790 7795 7800 7805 7810 7815 7820 7825 7830 7835 7840 7845 7850 7855 7860 7865 7870 7875 7880 7885 7890 7895 7900 7905 7910 7915 7920 7925 7930 7935 7940 7945 7950 7955 7960 7965 7970 7975 7980 7985 7990 7995 8000 8005 8010 8015 8020 8025 8030 8035 8040 8045 8050 8055 8060 8065 8070 8075 8080 8085 8090 8095 8100 8105 8110 8115 8120 8125 8130 8135 8140 8145 8150 8155 8160 8165 8170 8175 8180 8185 8190 8195 8200 8205 8210 8215 8220 8225 8230 8235 8240 8245 8250 8255 8260 8265 8270 8275 8280 8285 8290 8295 8300 8305 8310 8315 8320 8325 8330 8335 8340 8345 8350 8355 8360 8365 8370 8375 8380 8385 8390 8395 8400 8405 8410 8415 8420 8425 8430 8435 8440 8445 8450 8455 8460 8465 8470 8475 8480 8485 8490 8495 8500 8505 8510 8515 8520 8525 8530 8535 8540 8545 8550 8555 8560 8565 8570 8575 8580 8585 8590 8595 8600 8605 8610 8615 8620 8625 8630 8635 8640 8645 8650 8655 8660 8665 8670 8675 8680 8685 8690 8695 8700 8705 8710 8715 8720 8725 8730 8735 8740 8745 8750 8755 8760 8765 8770 8775 8780 8785 8790 8795 8800 8805 8810 8815 8820 8825 8830 8835 8840 8845 8850 8855 8860 8865 8870 8875 8880 8885 8890 8895 8900 8905 8910 8915 8920 8925 8930 8935 8940 8945 8950 8955 8960 8965 8970 8975 8980 8985 8990 8995 9000 9005 9010 9015 9020 9025 9030 9035 9040 9045 9050 9055 9060 9065 9070 9075 9080 9085 9090 9095 9100 9105 9110 9115 9120 9125 9130 9135 9140 9145 9150 9155 9160 9165 9170 9175 9180 9185 9190 9195 9200 9205 9210 9215 9220 9225 9230 9235 9240 9245 9250 9255 9260 9265 9270 9275 9280 9285 9290 9295 9300 9305 9310 9315 9320 9325 9330 9335 9340 9345 9350 9355 9360 9365 9370 9375 9380 9385 9390 9395 9400 9405 9410 9415 9420 9425 9430 9435 9440 9445 9450 9455 9460 9465 9470 9475 9480 9485 9490 9495 9500 9505 9510 9515 9520 9525 9530 9535 9540 9545 9550 9555 9560 9565 9570 9575 9580 9585 9590 9595 9600 9605 9610 9615 9620 9625 9630 9635 9640 9645 9650 9655 9660 9665 9670 9675 9680 9685 9690 9695 9700 9705 9710 9715 9720 9725 9730 9735 9740 9745 9750 9755 9760 9765 9770 9775 9780 9785 9790 9795 9800 9805 9810 9815 9820 9825 9830 9835 9840 9845 9850 9855 9860 9865 9870 9875 9880 9885 9890 9895 9900 9905 9910 9915 9920 9925 9930 9935 9940 9945 9950 9955 9960 9965 9970 9975 9980 9985 9990 9995 10000 10005 10010 10015 10020 10025 10030 10035 10040 10045 10050 10055 10060 10065 10070 10075 10080 10085 10090 10095 10100 10105 10110 10115 10120 10125 10130 10135 10140 10145 10150 10155 10160 10165 10170 10175 10180 10185 10190 10195 10200 10205 10210 10215 10220 10225 10230 10235 10240 10245 10250 10255 10260 10265 10270 10275 10280 10285 10290 10295 10300 10305 10310 10315 10320 10325 10330 10335 10340 10345 10350 10355 10360 10365 10370 10375 10380 10385 10390 10395 10400 10405 10410 10415 10420 10425 10430 10435 10440 10445 10450 10455 10460 10465 10470 10475 10480 10485 10490 10495 10500 10505 10510 10515 10520 10525 10530 10535 10540 10545 10550 10555 10560 10565 10570 10575 10580 10585 10590 10595 10600 10605 10610 10615 10620 10625 10630 10635 10640 10645 10650 10655 10660 10665 10670 10675 10680 10685 10690 10695 10700 10705 10710 10715 10720 10725 10730 10735 10740 10745 10750 10755 10760 10765 10770 10775 10780 10785 10790 10795 10800 10805 10810 10815 10820 10825 10830 10835 10840 10845 10850 10855 10860 10865 10870 10875 10880 10885 10890 10895 10900 10905 10910 10915 10920 10925 10930 10935 10940 10945 10950 10955 10960 10965 10970 10975 10980 10985 10990 10995 11000 11005 11010 11015 11020 11025 11030 11035 11040 11045 11050 11055 11060 11065 11070 11075 11080 11085 11090 11095 11100 11105 11110 11115 11120 11125 11130 11135 11140 11145 11150 11155 11160 11165 11170 11175 11180 11185 11190 11195 11200 11205 11210 11215 11220 11225 11230 11235 11240 11245 11250 11255 11260 11265 11270 11275 11280 11285 11290 11295 11300 11305 11310 11315 11320 11325 11330 11335 11340 11345 11350 11355 11360 11365 11370 11375 11380 11385 11390 11395 11400 11405 11410 11415 11420 11425 11430 11435 11440 11445 11450 11455 11460 11465 11470 11475 11480 11485 11490 11495 11500 11505 11510 11515 11520 11525 11530 11535 11540 11545 11550 11555 11560 11565 11570 11575 11580 11585 11590 11595 11600 11605 11610 11615 11620 11625 11630 11635 11640 11645 11650 11655 11660 11665 11670 11675 11680 11685 11690 11695 11700 11705 11710 11715 11720 11725 11730 11735 11740 11745 11750 11755 11760 11765 11770 11775 11780 11785 11790 11795 11800 11805 11810 11815 11820 11825 11830 11835 11840 11845 11850 11855 11860 1

加圧して成形する不飽和ポリエステル樹脂高強度シート
モールドイングコンパウンドの成形方法、を提供するも
のである。さらに、本発明の好ましい態様として、

(3) 液状重合性単量体がスチレンであり、熱可塑性樹脂
粉末がスチレンを吸収膨潤するものである第(1)項記
載の高強度シートモールドイングコンパウンド、

(4) 熱可塑性樹脂粉末が、アクリル酸エステル、メタ
クリル酸エステル及び芳香族ビニル化合物の中から選ば
れた少なくとも1種の単量体単位を50重量%以上含有
する樹脂粉末である第(1)項又は第(3)項記載の高強度 10
シートモールドイングコンパウンド、

(5) 熱可塑性樹脂粉末が、(a)ガラス転移点が -30°C
以下のアクリル酸エステル系又はメタクリル酸エステ
ル系重合体及び/又はジエン系重合体からなるコア部
と、(b)アクリル酸エステル系又はメタクリル酸エステ
ル系単量体と遊離カルボキシル基を有するラジカル重合
性不飽和カルボン酸単量体とのガラス転移点が 70°C 以
上の共重合体よりなるシェル層で構成されるコア/シェ
ル型共重合体粒子に、金属カチオンを付加してイオン架
橋させた共重合体樹脂粉末である第(1)項、第(3)項又 20
は第(4)項記載の高強度シートモールドイングコンパ
ウンド、

(6) 第(1)項、第(3)項、第(4)項又は第(5)項記載
の高強度シートモールドイングコンパウンドを下型面に
設置し、上型によりシートモールドイングコンパウンド
を $0.1\sim 10\text{kg}/\text{cm}^2$ (ゲージ圧)の低圧で加圧する高
強度シートモールドイングコンパウンドの成形方法、

(7) 第(1)項、第(3)項、第(4)項又は第(5)項記載
の高強度シートモールドイングコンパウンドを型面に設
置してフィルムで覆い、型面とフィルムの間を -760 30
 $\sim -50\text{mmHg}$ の減圧とし、大気圧との差圧によりシート
モールドイングコンパウンドを低圧で加圧する高強度シ
ートモールドイングコンパウンドの成形方法、

(8) 第(1)項、第(3)項、第(4)項又は第(5)項記載
の高強度シートモールドイングコンパウンドを型面に設
置してフィルムで覆い、フィルムに $1\sim 5\text{kg}/\text{cm}^2$ (ゲ
ージ圧)の空気圧をかけてシートモールドイングコンパ
ウンドを低圧で加圧する高強度シートモールドイングコ
ンパウンドの成形方法、

(9) 第(6)項、第(7)項又は第(8)項記載の方法によ
り成形された高強度シートモールドイングコンパウンド 40
成形品、を挙げることができる。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明の高強度シートモールド
イングコンパウンドは、(A)不飽和ポリエステル樹脂 1
00重量部当たり、(B)液状重合性単量体30 \sim 12
0重量部、(C)ガラス繊維織物40 \sim 180重量部、
(D)熱可塑性樹脂粉末からなる増粘剤20 \sim 120重
量部及び(E)硬化用触媒0.5 \sim 7重量部を含有す
る。本発明において、(A)成分として用いられる不飽和 50

ポリエステル樹脂については特に制限はなく、従来一般
の不飽和ポリエステル樹脂成形品に慣用される公知の不
飽和ポリエステル樹脂を使用することができる。不飽和
ポリエステル樹脂は、不飽和多塩基酸又は場合により飽
和多塩基酸を含む不飽和多塩基酸と多価アルコールと
から得られるものである。不飽和多塩基酸としては、例
えば、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコ
ン酸、シトラコン酸、メサコン酸、クロロマレイン酸、あ
るいはこれらのジアルキルエステルなどを挙げることが
できる。これらの不飽和多塩基酸はそれぞれ単独で用い
ることができ、2種以上を組み合わせる用いることがで
きる。また、不飽和多塩基酸の一部を置き換える飽和多
塩基酸としては、例えば、フタル酸、無水フタル酸、イ
ソフタル酸、テレフタル酸、ヘット酸、ヘキサヒドロ無
水フタル酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸な
どを挙げることができる。これらの飽和多塩基酸はそれ
ぞれ単独で用いることができ、2種以上を組み合わせ
て用いることができる。多価アルコールとしては、例
えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロ
ピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチ
レングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタ
ンジオール、1,4-ブタンジオール、1,2-ペンタ
ンジオール、1,6-ヘキサンジオール、シクロヘキサン
ジオール、ネオペンチルグリコール、2,2,4-トリメ
チル-1,3-ペンタンジオール、グリセリンモノアリ
ルエーテル、水素化ビスフェノールA、2,2-ビス(4-
ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス
(4-ヒドロキシプロポキシフェニル)プロパンなどのジ
オール類、トリメチロールプロパンなどのトリオール
類、ペンタエリスリトールなどのテトラオール類などを
挙げることができる。これらの多価アルコールは、それ
ぞれ単独で用いることができ、2種以上を組み合わせ
て用いることができる。

【0006】従来、増粘剤として慣用されてきたアルカ
リ土類金属の酸化物などを使用する場合には、(A)成分
の不飽和ポリエステル樹脂の数平均分子量は約2,50
0以上である必要があったが、本発明に使用する熱可塑
性樹脂粉末を増粘剤とするシートモールドイングコンパ
ウンドにおいては、数平均分子量1,000 \sim 2,500
の不飽和ポリエステル樹脂でもシートモールドイングコ
ンパウンドとすることが可能になったので、使用できる
分子量範囲が広がった。本発明においては、(A)成分の
不飽和ポリエステル樹脂は、必要に応じて、耐薬品性改
善などのためにエポキシアクリレート樹脂で、あるいは
インサート加工などでの接着性改善などのためにウレタ
ンアクリレート樹脂で一部を置換することができる。こ
のような目的で使用するエポキシアクリレート樹脂とし
ては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビス
フェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポ
キシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂などにアクリル酸

やメタクリル酸を付加したものを挙げる事ができる。また、ウレタンアクリレート樹脂としては、例えば、特公昭55-30527号公報、特公昭60-26132号公報及び特公昭60-26133号公報に開示されたエチレングリコールの両端にトリレンジイソシアネートを付加し、さらに2-ヒドロキシエチルメタクリレートを両末端に付加したものなどを挙げる事ができる。本発明のシートモールディングコンパウンドにおいて、不飽和ポリエステル樹脂は、通常(B)成分の液状重合性単量体に溶解した状態で使用する。(B)成分として用いる液状重合性単量体は、不飽和ポリエステル樹脂に対して溶解性を有し、ラジカル重合性を有するものであれば特に制限なく使用することができるが、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、芳香族ビニル化合物及び芳香族カルボン酸のアリルアルコールエステルを特に好適に使用することができる。液状重合性単量体は、成形加工時に(A)成分の不飽和ポリエステル樹脂と架橋反応を起こす。

【0007】アクリル酸エステルとしては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレートなどを挙げる事ができ、メタクリル酸エステルとしては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-オクチルメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどを挙げる事ができる。また、芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、t-ブチルスチレン、 α -クロロスチレン、ジクロロスチレン、ジビニルベンゼンなどを挙げる事ができる。芳香族カルボン酸のアリルアルコールエステルとしては、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、トリアリルトリメリテートなどを挙げる事ができる。これらの液状重合性単量体の中で、スチレンを特に好適に使用することができる。本発明において、(B)成分の液状重合性単量体は、1種のみを用いることができ、2種以上を組み合わせることもできる。その配合量は、(A)成分の不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり、30~120重量部、好ましくは40~100重量部である。液状重合性単量体の配合量が、不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり30重量部未満であると、組成物の粘度が高く、シートモールディングコンパウンドの作製が困難となるおそれがある。液状重合性単

量体の配合量が、不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり120重量部を超えると、最終成形品が脆くなる傾向がみられる。

【0008】本発明のシートモールディングコンパウンドには、(C)成分としてガラス繊維織物を含有せしめる。ガラス繊維織物としては、例えば、ロービングクロス、ガラスクロスなどを挙げる事ができる。ロービングクロスは、引き揃え本数8~60本のロービングを原糸として織り上げた平織りの厚地布である。ガラスクロスは、ストランドを所定の太さに縊りをかけたヤーンを織った薄手のクロスで、本発明においては、平織り、綾織り、朱子織り、一方織りなどのガラスクロスを使用することができる。本発明において、ガラス繊維織物は、(A)成分の不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり、40~180重量部、好ましくは60~120重量部を含有せしめる。ガラス繊維織物の含有量が、不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり40重量部未満であると、成形品が十分高い強度を有しないおそれがある。ガラス繊維織物の含有量が、不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり180重量部を超えると、ガラス繊維織物の不飽和ポリエステル樹脂組成物による含浸が困難となるおそれがある。本発明のシートモールディングコンパウンドには、(D)成分として熱可塑性樹脂粉末を増粘剤として配合する。熱可塑性樹脂粉末としては、(B)成分の液状重合性単量体を吸収して膨潤するものであれば特に制限はないが、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル及び芳香族ビニル化合物の中から選ばれた少なくとも1種の単量体単位を50重量%以上含有する熱可塑性樹脂粉末を用いることが好ましい。熱可塑性樹脂粉末の原料単量体として用いられるアクリル酸エステルとしては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレートなどを挙げる事ができ、メタクリル酸エステルとしては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-オクチルメタクリレートなどを挙げる事ができる。これらの単量体の中で、特にメチルメタクリレートが好適である。また、芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン及びこれらの単量体のベンゼン核に、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが置換された単量体、例えば、ビニルトルエンやイソブチルスチレンなどを挙げる事ができる。これらの単量体は1種のみを用

いることができ、2種以上を組み合わせ用いることもできる。熱可塑性樹脂粉末中のこれらアクリル酸エステル、メタクリル酸エステルまたは芳香族ビニル化合物の単量体単位の含有量が50重量%未満であると、熱可塑性樹脂粉末が十分な増粘効果を示さないおそれがある。

【0009】(D)成分である熱可塑性樹脂粉末は、上記の単量体と共重合可能な他の単量体単位を含有していてもよく、共重合可能な他の単量体としては、例えば、アクリロニトリルやメタクリロニトリルなどのシアン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、オレイン酸ビニル、安息香酸ビニルなどのビニルエステル類；アクリル酸、メタクリル酸、2-エチルプロペン酸、クロトン酸、桂皮酸などの不飽和モノカルボン酸類；マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、シトラコン酸、クロロマレイン酸などの不飽和ジカルボン酸類；マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、イタコン酸モノブチルなどの不飽和ジカルボン酸のモノエステル類；ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、シクロペンタジエンなどの共役ジエン系化合物；1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネンなどの非共役ジエン系化合物などを挙げることができる。さらに、熱可塑性樹脂粉末を不飽和ポリエステル樹脂組成物のシートモールディングコンパウンド作製の過程で増粘剤として使用する際の溶解性の調整を行うために、熱可塑性樹脂粉末を構成する重合体を適当に架橋することができる。架橋構造を与えるための共重合成分としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-アミノエチル(メタ)アクリレート、3-アミノプロピル(メタ)アクリレート、2-アミノブチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-2-アミノエチル(メタ)アクリルアミド、N-2-アミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N-3-アミノプロピル(メタ)アクリルアミド、エチレン基数が1~14のポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリアリルトリメリテート、ジアリルフタレート、アリルグリシジルエーテル、トリアリルイソシアヌレートなどの単量体を挙げることができる。共重合可能な他の単量体は1種のみを用いることができ、2種以上を組み合わせ用いることもできる。

【0010】また、本発明のシートモールディングコンパウンドの経時増粘を抑制する目的で、熱可塑性樹脂粉末粒子表面の重合体間をイオン架橋することができる。イオン架橋は、カルボキシル基を表面に有する熱可塑性樹脂粉末粒子に金属カチオンを添加してカルボキシル基間を架橋することにより形成することができる。イオン架橋は、溶媒の熱可塑性樹脂粉末粒子への浸透を抑える作用がある一方で、共有結合による架橋構造とは異なり、高温では分子運動量の増大により解離するので成形

加工時は何らの架橋も存在しない重合体の挙動をとる。(D)成分の熱可塑性樹脂粉末は、シートモールディングコンパウンドにおいて増粘剤としての効果を発揮するものであり、(B)成分である液状重合性単量体との混合により液状重合性単量体を吸収膨潤して、シートモールディングコンパウンドを、所定の温度内で制御された良好な加工粘度を呈するようにするものである。そのために前述の好適な組成の選択に加えて、適正な粒子径と粒子表面状態を有することが好ましい。粒子径については、平均単一粒子径が0.2~40 μm であることが好ましく、0.5~15 μm であることがより好ましい。平均単一粒子径が0.2 μm 未満であると、微細すぎて液状重合性単量体の室温での吸収速度が速く、粘度が高くなりすぎて繊維強化材の混合、含浸などが困難になるおそれがある。平均単一粒子径が40 μm を超えると、液状重合性単量体の室温での吸収速度が小さくなり、疑似硬化が遅くシートモールディングコンパウンドを作製しにくくなるおそれがある。ここで、疑似硬化とは、液状成分を吸収し膨潤して、ゲル状になる性質をいう。しかし、繊維強化材を不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり30重量部以上配合する場合には、低粘度の配合物として繊維強化材などを均一に配合するために、熱可塑性樹脂粉末は平均単一粒子径1~40 μm であることが好ましいが、繊維強化材を混合した後はシートモールディングコンパウンドに適した粘度への上昇を現出するため、0.2~5 μm 程度の小さな粒子径の熱可塑性樹脂粉末を、より大きな粒子径の、例えば、約50 μm の粒子径の熱可塑性樹脂粉末と併用し、それらの平均の粒子径が1~40 μm となるようにすることがより好ましい。また、熱可塑性樹脂粉末の形状は球形であることが好ましい。不規則形状のものは配合すると粘度が高くなるので、少量しか添加できず、少量では粘着性あって疑似硬化現象を呈さないで、シートモールディングコンパウンドを作製しにくい。粒子の表面状態としては多孔質でなく平滑なものが、同様に粘度管理の点から好ましい。

【0011】(D)成分である熱可塑性樹脂粉末が備えるべき液状重合性単量体の吸収膨潤性の度合は、シートモールディングコンパウンドが特定の粘度及び貯蔵安定性を呈する程度が好ましい。すなわち、本発明においては、(C)成分のガラス繊維織物が加わる前の不飽和ポリエステル樹脂組成物の調製後40℃で24時間経過した時点での粘度(25℃で測定)が1,000~50,000Pa・sで、かつ調製後30℃で30日間経過した時点での粘度(25℃で測定)が、調製後40℃で24時間経過した時点での粘度の5倍以下であることが好ましい。該不飽和ポリエステル樹脂組成物調製後40℃で24時間経過した時点での粘度(25℃で測定)が1,000Pa・s未満であっても、50,000Pa・sを超えても、シートモールディングコンパウンドの作製が困難

となるおそれがある。また、調製後 30℃で 30 日間経過した時点での粘度が、調製後 40℃で 24 時間経過した時点での粘度の 5 倍を超えると、シートモールディングコンパウンドの保存安定性が低下し、柔軟性が低下して、取り扱いや成形が困難となるおそれがある。なお、粘度を測定する際は、25℃の恒温槽に 1 時間置いて状態調節を行ったのち、25℃、相対湿度 60% の環境で粘度測定を行う。本発明において、(D) 成分の熱可塑性樹脂粉末は、重量平均重合度が 1,000~150,000 であることが好ましい。重量平均重合度が 1,000 未満であっても、150,000 を超えても、適当な粘度挙動を有するシートモールディングコンパウンドの作製が困難となるおそれがある。熱可塑性樹脂粉末が、架橋性単量体を添加して重合したものである場合には、架橋度が高すぎるとシートモールディングコンパウンド形成の時間が長びくおそれがある。熱可塑性樹脂粉末の架橋度としては、熱可塑性樹脂粉末を溶剤に溶解した際の不溶解のゲル成分が 50 重量% 以下となる程度であることが好ましい。このような熱可塑性樹脂粉末の製造方法については特に制限はなく、従来ポリ塩化ビニルやポリメチルメタクリレートなどの微細樹脂粉末の製造に用いられている方法、例えば、微細懸濁重合法、乳化重合法、播種乳化重合法、懸濁重合法などを採用することができるが、これらの方法の中で、特に粒子径が極微細とならずにかつ平均単一粒子径が 0.1~5 μm の球形のものが得られる重合法が好適である。例えば、微細懸濁重合法として、ラジカル重合開始剤として油性開始剤を用い、重合開始前に単量体油滴の粒径を均質化処理によって予め液滴径を調節し、均質分散重合させる方法などが好適である。

【0012】(D) 成分である熱可塑性樹脂粉末は、前記の組成の重合体をシェル層に有するコア/シェル型の構造とすることができる。コア成分が、ガラス転移点が -30℃以下、好ましくは -40℃以下の(メタ)アクリル酸エステル系重合体及び/又はジエン系重合体であると、成形品の機械的強度及び弾性率が大きく向上するので好ましい。このようなコア/シェル型共重合体の熱可塑性樹脂粉末粒子を製造するには、まず乳化重合又は微細懸濁重合によりコア部であるガラス転移点が -30℃以下の重合体からなるゴム状のシードポリマー(a)を調製する。ガラス転移点が -30℃以下の重合体の例としては、(メタ)アクリル酸エステル系重合体又はジエン系重合体を挙げることができる。本発明において、(メタ)アクリル酸エステルとは、アクリル酸エステル又はメタアクリル酸エステルを意味するものである。ガラス転移点が -30℃以下のホモ重合体を与える(メタ)アクリル酸エステル系単量体としては、例えば、n-プロピルアクリレート(ホモ重合体のガラス転移点 -52℃)、n-ブチルアクリレート(同 -54℃)、n-オクチルアクリレート(同 -65℃)、2-エチルヘキシルアクリレ

ート(同 -85℃)、n-デシルメタクリレート(同 -65℃)などが挙げられ、これらは 1 種を用いることができ、2 種以上を組み合わせる用いることができる。特に、n-ブチルアクリレートと 2-エチルヘキシルアクリレートが好ましい。また、ガラス転移点が -30℃以下のホモ重合体を与えるジエン系単量体としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、シクロペンタジエンなどの共役ジエン系化合物；1,4-ヘキサジエンなどの非共役ジエン系化合物などが挙げられ、これらは 1 種又は 2 種以上を組み合わせる用いることができるが、これらの中で、特にブタジエン及びイソプレンが好適である。本発明においては、前記の(メタ)アクリル酸エステル系又はジエン系単量体に、所望によりエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレートなどの架橋性単量体を添加して、一層ゴム弾性を有するコア部を調製することも有効である。

【0013】次に、このようにして得られたガラス転移点が -30℃以下の重合体をコア部(a)とし、ガラス転移点が 70℃以上の共重合体からなるシェル層(b)を形成させる。この際用いられるシェル層の原料成分としては、ホモ重合体がガラス転移点 70℃以上を与える単量体を主に用いることが望ましい。具体的には、例えば、イソプロピルメタクリレート(ホモ重合体のガラス転移点 81℃)、t-ブチルメタクリレート(同 107℃)、シクロヘキシルメタクリレート(同 76℃)、フェニルメタクリレート(同 110℃)、メチルメタクリレート(同 105℃)などの(メタ)アクリル酸エステル系単量体；スチレン(同 100℃)、4-クロロスチレン(同 110℃)、2-エチルスチレン(同 103℃)などの芳香族ビニル単量体；アクリロニトリル(同 125℃)、塩化ビニル(同 80℃)などを挙げることができる。これらの単量体は、1 種を用いることができ、2 種以上を組み合わせる用いることができる。これらの中で、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、特にメチルメタクリレートが好適である。シェル層(b)のガラス転移点は 70℃以上であることが好ましく、90℃以上であることがより好ましい。シェル層のガラス転移点が 70℃未満であると、コア/シェル型共重合体からなる熱可塑性樹脂粉末粒子を重合反応後に乾燥する際、凝集して塊になりやすい。また、コア部/シェル層の重量比は 1/4~3/1、好ましくは 1/3~2/1 の範囲にあることが好ましい。コア部/シェル層の重量比が 1/4 未満であると、熱可塑性樹脂粉末のシートモールディングコンパウンドにおける、増粘剤、低温・低圧成形における成形性向上剤、補強材などとしての機能が低下するおそれがある。コア部/シェル層の重量比が 3/1 を超えると、シートモールディングコンパウンドの粘度安定性が低下するおそれがある。

【0014】本発明においては、架橋剤としての金属力

チオンが、コア／シェル型共重合体のシェル層に側鎖として導入されたカルボキシル基とカルボキシル基との間にイオン架橋を形成させ、これによる三次元ポリマー構造によって、分散媒である不飽和ポリエステル樹脂及び液状重合性単量体による室温での膨潤性を低下させ、それでいて加熱により不飽和ポリエステル樹脂及び液状重合性単量体が、コア／シェル型共重合体に浸透しつつ硬化するので、本来の性能を発揮することができる。本発明においては、(D)成分の熱可塑性樹脂粉末は、(A)成分の不飽和ポリエステル樹脂100重量部に対し、20～120重量部、好ましくは25～100重量部、さらに好ましくは30～90重量部の割合で配合する。熱可塑性樹脂粉末の配合量が、不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり20重量部未満であると、粘度が低く、シートモールディングコンパウンドの作製が困難となるおそれがある。熱可塑性樹脂粉末の配合量が、不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり120重量部を超えると、粘度が高くなりすぎてガラス繊維織物への含浸などが困難となるおそれがある。本発明のシートモールディングコンパウンドには、(E)成分として硬化用触媒を配合する。硬化用触媒は、加熱により分解してラジカルを発生し、(A)成分の不飽和ポリエステル樹脂に(B)成分の液状重合性単量体を架橋、重合して、組成物全体を硬化させる作用を有するものである。硬化用触媒は、シートモールディングコンパウンドの成形に使用する温度に応じて適宜選択することができ、例えば、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-*t*-ブチルヒドロパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、1,1-ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシカーボネートなどの有機過酸化化物などを挙げることができる。また、必要に応じて硬化安定剤を硬化用触媒と組み合わせて用いることができる。このような硬化安定剤としては、例えば、ヒドロキノン、ナフトキノン、*t*-ブチルカテコールなどを挙げることができる。硬化用触媒は1種のみを用いることができ、2種以上を組み合わせ用いることもできる。硬化用触媒の配合量は、(A)成分の不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり0.5～7重量部であり、より好ましくは1～5重量部である。硬化用触媒の配合量が、不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり0.5重量部未満であると、成形時の硬化が不十分になるおそれがある。硬化用触媒の配合量が、不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり7重量部を超えると、シートモールディングコンパウンドの保存安定性が低下するおそれがある。

【0015】本発明のシートモールディングコンパウン

ドにおいては、本発明の目的が損なわれない範囲で、従来シートモールディングコンパウンドに慣用されている各種添加剤、例えば、内部離型剤、低収縮化剤、着色剤、消泡剤、減粘剤などを、必要に応じ配合することができる。本発明のシートモールディングコンパウンドには、通常内部離型剤を配合する。使用する内部離型剤には特に制限はなく、不飽和ポリエステル樹脂用として公知の内部離型剤、例えば、ステアリン酸などの高級脂肪酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどの高級脂肪酸塩、アルキルリン酸エステル、ワックスなどを挙げることができる。これらの中で、ステアリン酸亜鉛は離型性が良好で、成形品の表面光沢に優れるので、特に好適に使用することができる。内部離型剤は、(A)成分の不飽和ポリエステル樹脂100重量部に対し、0.5～10重量部、好ましくは2～6重量部を配合する。0.5重量部未満であると離型しにくい場合があり、10重量部を超えると成形品の表面に析出してブルームを起こすおそれがある。低収縮化剤としては、例えば、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリカプロラクタム、飽和ポリエステル、スチレン-アクリロニトリル共重合体などの熱可塑性樹脂、ポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体などのゴム状重合体などを挙げることができる。これらの低収縮化剤の添加量は、不飽和ポリエステル樹脂100重量部に対し、通常4～10重量部でその目的が達せられる。その点本発明における増粘剤としての熱可塑性樹脂粉末の使用では20～120重量部用いないと効果が現れないので、著しく量が相違する。また、前記の熱可塑性樹脂やゴム状重合体をスチレン、メチルメタクリレート、エチルアクリレートなどに溶解して液状のものとして用いてもよい。本発明のシートモールディングコンパウンドにおいては、熱可塑性樹脂粉末を増粘剤として用いるので、無機充填剤を必ずしも配合しなくてもシートモールディングコンパウンドを形成することが可能であり、この結果、シートモールディングコンパウンドの成形時の流動性がよくなり、さらに成形品の透明性や着色性も優れたものとなる。しかし、粘度の微調整のためやコスト低減用増粘剤として、本発明の効果を損なわない範囲で充填剤を添加してもよい。そのような場合に添加される無機充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、マイカ、タルク、カオリン、クレ-、セライト、アスベスト、パーライト、バライタ、シリカ、ケイ砂、ドロマイト石灰石、セッコウ、アルミニウム微粉、中空バルーン、アルミナ、ガラス粉、水酸化アルミニウム、寒水石、酸化ジルコニウム、三酸化アンチモン、酸化チタン、二酸化モリブデンなどを挙げることができる。これらの無機充填剤は、作業性や得られる成形品の強度、外観、経済性などを考慮して適宜選ば

るが、通常炭酸カルシウムや水酸化アルミニウムが用いられる。

【0016】本発明のシートモールディングコンパウンドは、従来のシートモールディングコンパウンドと類似の方法で調製することができる。図1は、シートモールディングコンパウンドの製造工程の一態様を示す説明図である。本発明のシートモールディングコンパウンドを製造するためには、あらかじめ(A)成分の不飽和ポリエステル樹脂を(B)成分の液状重合性単量体に溶解し、これに、例えば、プラネタリーミキサー、ニーダー、ディ
10 スパーなどの公知の混合機を用いて、(D)成分の熱可塑性樹脂粉末及び(E)成分の硬化用触媒を添加し、十分に攪拌混合して均一にする。混合機1で調製された不飽和ポリエステル樹脂組成物2をSMCマシーンのコーターバンクに移し、2枚の離型フィルム3の一方又は双方にコーター4により0.3～3mmの一定の厚さに塗布し、一方の塗布した不飽和ポリエステル樹脂組成物の上に(C)成分のガラス繊維織物5を重ねてから塗布面を内に
20 して貼合わせ、圧延機6により圧延し、厚さ0.5～5mmのシートを得、両面を離型フィルムで被覆した状態で巻取りローラー7により巻き取る。本発明のシートモールディングコンパウンドは、従来のシートモールディングコンパウンド用の増粘剤として慣用されてきたアルカリ土類金属の酸化物などの代わりに、液状重合性単量体を吸収膨潤する熱可塑性樹脂粉末を、不飽和ポリエステル樹脂に配合してなるものである。熱可塑性樹脂粉末の選択により、不飽和ポリエステル樹脂組成物の増粘速度を調整することが可能であり、ガラス繊維織物を添加する前の粘度を4～10Pa・sに制御することが可能である。この結果、従来、シートモールディングコンパ
30 ウンド用には使用することができなかった高密度ガラス繊維織物などに不飽和ポリエステル樹脂組成物を含浸させたシートモールディングコンパウンドの製造が可能となり、さらに含浸後の増粘速度は、100℃以上で硬化する触媒を使用した場合には50℃程度に加温して熟成することにより、数時間程度で1,000～5,000Pa・sの粘度とすることができる。また、不飽和ポリエステル樹脂組成物の初期粘度を抑制することができるために、ガラス繊維織物に含浸させた場合の泡の混入を防ぐことができる。酸化マグネシウムは低温活性型硬化触媒の促進剤として作用するために、従来の酸化マグネシウムを増粘剤として使用するシートモールディングコンパ
40 ウンドには低温活性型触媒を使用することができず、シートモールディングコンパウンドの低温成形の妨げとなっていた。本発明のシートモールディングコンパウンドは、酸化マグネシウムを使用していないため低温成形が可能となり、80～90℃での成形加工が容易で、このために高密度ガラス繊維織物などを使用したシートモールディングコンパウンドでも発泡現象を起こすことはない。これらの結果、低温・低圧加工による金型の材料の

自由度が広がり、樹脂型でもシートモールディングコンパウンドの成形が可能となり、同時に従来のシートモールディングコンパウンドの加工では得られなかった高強度の硬化成形物を得ることができる。

【0017】本発明のシートモールディングコンパウンドは、成形時の粘度の温度依存性が高いために、加熱加圧硬化時の流動性に特に優れており、例えば、室温で5,000～8,000Pa・sの粘度を有するシートモールディングコンパウンドが、80℃に加熱すると10
10 ～30Pa・sの粘度となり、複雑な型表面の再現も可能で、加熱脱気も低圧で行うことができ、気泡混入のない硬化成形物を容易に得ることができる。本発明のシートモールディングコンパウンドは、低温・低圧成形が可能であるため、高価な設備や金型を使用することなく、美観な外観を有する成形品を得ることができる。本発明のシートモールディングコンパウンドは、成形温度40～120℃で、圧縮成形では成形圧力0.1～10kg/cm²（ゲージ圧）で成形することができる。成形時間は、通常1～10分間で成形が可能である。さらに、型面に
20 シートモールディングコンパウンドを設置し、その上を例えばポリプロピレン製のシート又は上型で閉鎖し、次いで系内を脱気してシートモールディングコンパウンドを(下)型に密着させ、大気圧と型内の差圧の力で型にシートモールディングコンパウンドを密着させて形をつくる成形方法（以下、真空成形という。）は、成形温度40～120℃、-760～-50mmHg（0～710Tor
30 r）の圧力で行うことができる。さらに、型面にシートモールディングコンパウンドを設置し、シートモールディングコンパウンドを加圧空気で型面に押しつけて密着させる圧空成形を、成形温度40～120℃、圧力1～5kg/cm²（ゲージ圧）で行うことができる。本発明のシートモールディングコンパウンドを用いれば、従来の高温及び高圧下での大がかりな設備と高価な金型の制約を解消し、高強度のシートモールディングコンパウンド成形品を得ることができる。シートモールディングコンパウンドを用いて、上記のような低温・低圧で成形することは、従来は極めて困難であった。しかし、本発明のシートモールディングコンパウンドは、低温・低圧で軟化して賦形されるので、本発明によれば、シートモール
40 ディングコンパウンドを、例えば2～10枚程度積層することも可能で、厚物の成形品を得ることができる。本発明のシートモールディングコンパウンドの硬度は、長時間保存してもあまり変わらず、低圧成形でも真空又は圧空成形でも、十分に型形状の再現が可能であり、また、低温分解型の硬化剤を使用した場合にも、室温でのシートモールディングコンパウンドの長期保存性が十分なものとなる。なお、低圧成形においても、ガラス繊維の混入量を減少させるなどの粘度調整を必要としない。

【0018】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細

に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

実施例 1

プロピレングリコール／ネオペンチルグリコール／イソフタル酸／フマル酸のモル比が 15/35/20/30 である数平均分子量 3,300 のランダム共重合体からなる不飽和ポリエステル樹脂 100 重量部を、スチレン 43 重量部に加えて均一に溶解し、平均単一粒径 1.9 μm 、重量平均重合度 30,000 のポリメチルメタクリレート樹脂粉末〔日本ゼオン(株)、ゼオン F-320〕29 重量部、ステアリン酸亜鉛〔堺化学工業(株)、SZ-2000〕4 重量部、 α -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート〔日本油脂(株)、パーキュア O〕3 重量部及びビス-4- α -ブチルシクロヘキシルパーオキシジカーボネート〔化薬アクゾ(株)、パーカドックス 16〕1.5 重量部を、室温で混合して不飽和ポリエステル樹脂組成物を得た。なお、この不飽和ポリエステル樹脂組成物を 40℃ で 24 時間保存した後の粘度を、回転粘度計 (HAAKE 社、Rheo Stress RS-100 型) を用いて 25℃ で測定したところ 3,400 Pa·s であった。SMC マシンを用い、離型フィルムとしてのポリプロピレンフィルムに上記の不飽和ポリエステル樹脂組成物を厚さ 2mm に塗布し、ガラス繊維ロービングクロス〔日東紡績(株)、WR800B-100〕を 2 枚積層し、さらに不飽和ポリエステル樹脂組成物を厚さ 2mm に塗布したポリプロピレンフィルムで挟んだ。ガラス繊維ロービングクロス量は、不飽和ポリエステル樹脂組成物中の不飽和ポリエステル樹脂 100 重量部当たり、100 重量部である。2 枚のポリプロピレンフィルム間のガラス繊維ロービングクロスに不飽和ポリエステル樹脂組成物を圧延機により含浸し、巻き取ってシートモールディングコンパウンドを得た。このシートモールディングコンパウンドを 40℃ で 24 時間養生しちのち、ポリプロピレンフィルムを剥離したところ、シートモールディングコンパウンドは全くべとつかず、容易に剥離してフィルムへのシートモールディングコンパウンド成分の付着は認められなかった。300mm×300mm の梨地表面を有する圧縮成形金型を 90℃ に保ち、300mm×300mm に切断したシートモールディングコンパウンドを 3 枚積層して金型面に置き、金型に 5kg/cm² の圧力をかけて 10 分間圧縮成形を行った。成形品の表面には金型の梨地が美麗に転写し、外観の良好なシートモールディングコンパウンド成形品が得られた。この成形品から試験片を切り出し、JIS K 6911 にしたがって、ロービングクロス面が荷重方向と平行になる方向の曲げ強度を測定したところ、5,400 kg/cm² であった。

比較例 1

実施例 1 に用いたものと同じ不飽和ポリエステル樹脂 100 重量部、スチレン 43 重量部、ポリメチルメタクリ

レート樹脂粉末 29 重量部、ステアリン酸亜鉛 4 重量部、 α -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 3 重量部及びビス-4- α -ブチルシクロヘキシルパーオキシジカーボネート 1.5 重量部に、さらに炭酸カルシウム〔日東粉化工業(株)、NS-100〕143 重量部を配合してなる不飽和ポリエステル樹脂組成物を用いてシートモールディングコンパウンドを作製した。なお、この不飽和ポリエステル樹脂組成物を 40℃ で 24 時間保存した後の粘度を、実施例 1 と同様にして測定したところ、3,400 Pa·s であった。SMC マシンを用い、離型フィルムとしてのポリプロピレンフィルムに上記の不飽和ポリエステル樹脂組成物を厚さ 2mm に塗布し、直径 13 μm のガラス繊維ロービング〔日東紡績(株)〕をカット長 1 インチに切断して散布し、さらに不飽和ポリエステル樹脂組成物を厚さ 2mm に塗布したポリプロピレンフィルムで挟んだ。ガラス繊維の散布量は、不飽和ポリエステル樹脂組成物中の不飽和ポリエステル樹脂 100 重量部当たり、43 重量部である。2 枚のポリプロピレンフィルム間のガラス繊維に不飽和ポリエステル樹脂組成物を含浸し、巻き取ってシートモールディングコンパウンドを得た。このシートモールディングコンパウンドを 40℃ で 24 時間養生しちのち、ポリプロピレンフィルムを剥離したところ、シートモールディングコンパウンドは全くべとつかず、容易に剥離してフィルムへのシートモールディングコンパウンド成分の付着は認められなかった。300mm×300mm の梨地表面を有する圧縮成形金型を 90℃ に保ち、300mm×300mm に切断したシートモールディングコンパウンドを 3 枚積層して金型面に置き、金型に 5kg/cm² の圧力をかけて 10 分間圧縮成形を行った。成形品の表面には金型の梨地が美麗に転写し、外観の良好なシートモールディングコンパウンド成形品が得られた。この成形品から試験片を切り出し、JIS K 6911 にしたがって曲げ強度を測定したところ、2,800 kg/cm² であった。

比較例 2

実施例 1 に用いたものと同じ不飽和ポリエステル樹脂 100 重量部、スチレン 43 重量部、酸化マグネシウム〔協和化学(株)、MgO #40〕4 重量部、炭酸カルシウム〔日東粉化工業(株)、NS-100〕214 重量部、ステアリン酸亜鉛〔堺化学工業(株)、SZ-2000〕4 重量部、 α -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート〔日本油脂(株)、パーキュア O〕3 重量部及びビス-4- α -ブチルシクロヘキシルパーオキシジカーボネート〔化薬アクゾ(株)、パーカドックス 16〕1.5 重量部を、室温で混合して不飽和ポリエステル樹脂組成物を得た。なお、この不飽和ポリエステル樹脂組成物を 40℃ で 24 時間保存した後の粘度を、実施例 1 と同様にして測定したところ、3,800 Pa·s であった。SMC マシンを用い、離型フィルムとしてのポリプロピレンフィルムに上記の不飽和ポリエステル樹脂組

成物を厚さ 2mm に塗布し、直径 13 μ m のガラス繊維ロービング [日東紡績(株)] をカット長 1 インチに切断して散布し、さらに不飽和ポリエステル樹脂組成物を厚さ 2mm に塗布したポリプロピレンフィルムで挟んだ。ガラス繊維の散布量は、不飽和ポリエステル樹脂組成物中の不飽和ポリエステル樹脂 100 重量部当たり、57 重量部である。2 枚のポリプロピレンフィルムの間のガラス繊維に不飽和ポリエステル樹脂組成物を含浸し、巻き取ってシートモールディングコンパウンドを得た。このシートモールディングコンパウンドを 40℃ で 24 時間養生しちのち、ポリプロピレンフィルムを剥離したところ、シートモールディングコンパウンドは全くべとつかず、容易に剥離したが、フィルムへシートモールディングコンパウンド成分が少量付着していた。300mm×300mm の梨地表面を有する圧縮成形金型を 90℃ に保ち、300mm×300mm に切断したシートモールディングコンパウンドを 3 枚積層して金型面に置き、金型に 5 kg/cm² の圧力をかけて 10 分間圧縮成形を行った。成形品は十分硬化せず、成形品表面への金型の梨地も転写していなかった。

比較例 3

実施例 1 に用いたものと同じ不飽和ポリエステル樹脂 100 重量部、スチレン 43 重量部、酸化マグネシウム [協和化学(株)、MgO #40] 4 重量部、炭酸カルシウム [日東粉化工業(株)、NS-100] 143 重量部、ステアリン酸亜鉛 [堺化学工業(株)、SZ-200]

第 1 表

		実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3
配合内容 (重量部)	不飽和ポリエステル樹脂 1)	100	100	100	100
	スチレン	43	43	43	43
	ガラス繊維織物 2)	100	—	—	33
	ガラス繊維 3)	—	43	57	—
	熱可塑性樹脂粉末 4)	29	29	—	—
	酸化マグネシウム 5)	—	—	4	4
	炭酸カルシウム 6)	—	—	214	143
	ステアリン酸亜鉛 7)	4	4	4	4
	硬化用触媒 1 8)	3	3	3	3
	硬化用触媒 2 9)	1.5	1.5	1.5	1.5
評 価	粘度：40℃×24 時間後(Pa·s)	3400	3400	3800	2700
	24 時間後のフィルム剥離性	良好	良好	剥離可能	含浸困難
	低温低圧成形性 90℃×5 kg/cm ²	良好	良好	成形不良	—
	硬化成形品の曲げ強度(kg/cm ²)	5400	2800	—	—

【0020】 [注]

1) 不飽和ポリエステル樹脂：プロピレングリコール／ネオペンチルグリコール／イソフタル酸／フマル酸＝15／35／20／30 モル％のランダム共重合体、数平均分子量 3,300。

0] 4 重量部、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート [日本油脂(株)、パーキュア O] 3 重量部及びビス-4-t-ブチルシクロヘキシルパーオキシジカーボネート [化薬アクゾ(株)、パーカドックス 16]

1.5 重量部を、室温で混合して不飽和ポリエステル樹脂組成物を得た。なお、この不飽和ポリエステル樹脂組成物を 40℃ で 24 時間保存した後の粘度を、実施例 1 と同様にして測定したところ、2,700 Pa·s であった。SMC マシンを用い、離型フィルムとしてのポリプロピレンフィルムに上記の不飽和ポリエステル樹脂組成物を厚さ 2mm に塗布し、ガラス繊維ロービングクロス [日東紡績(株)、WR800B-100] を 1 枚積層し、さらに不飽和ポリエステル樹脂組成物を厚さ 2mm に塗布したポリプロピレンフィルムで挟んだ。ガラス繊維ロービングクロスの量は、不飽和ポリエステル樹脂組成物中の不飽和ポリエステル樹脂 100 重量部当たり、33 重量部である。SMC マシンの圧延機により、2 枚のポリプロピレンフィルムの間のガラス繊維ロービングクロスに不飽和ポリエステル樹脂組成物を含浸することを試みたが、ガラス繊維ロービングクロスに不飽和ポリエステル樹脂組成物を完全に含浸させることはできなかった。実施例 1 及び比較例 1～3 の結果を、まとめて第 1 表に示す。

【0019】

【表 1】

2) ガラス繊維織物：ロービングクロス WR800B-100、日東紡績(株)製。

3) ガラス繊維：直径 13 μ m、日東紡績(株)製。

4) 熱可塑性樹脂粉末：ゼオン F-320、ポリメチルメタクリレート樹脂粉末、平均単一粒径 1.9 μ m、重

量平均重合度 30,000、日本ゼオン(株)製。

5) 酸化マグネシウム: MgO #40、協和化学(株)製。

6) 炭酸カルシウム: NS-100、日東粉化工業(株)製。

7) ステアリン酸亜鉛: SZ-2000、堺化学工業(株)製。

8) 硬化用触媒 1: パーキュア O、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、半減期 65℃×24 時間、日本油脂(株)製。

9) 硬化用触媒 2: パーカドックス 16、ビス-4-t-ブチルシクロヘキシルパーオキシジカーボネート、半減期 40℃×10 時間、化薬アクゾ(株)製。

実施例 1 の本発明のシートモールディングコンパウンドは、24 時間後のフィルム剥離性が良好であり、成形温度 90℃、成形圧力 5 kg/cm² という低温・低圧の条件で成形が可能であり、硬化成形品は 5,400 kg/cm² という高い曲げ強度を有している。これに対して、ガラス繊維として切断したロービングを用い、充填剤として炭酸カルシウムを配合した比較例 1 のシートモールディングコンパウンドは、フィルム剥離性と低温・低圧成形性は良好であるが、硬化成形品の曲げ強度がロービングクロスを用いた実施例 1 の硬化成形品に比べて低い。熱可塑性樹脂粉末を配合することなく、増粘剤として酸化マ

グネシウムを用い、強化材として切断したロービングを用いた比較例 2 のシートモールディングコンパウンドは、成形不能であった。さらに、熱可塑性樹脂粉末を配合することなく、増粘剤として酸化マグネシウムを用い、強化材としてロービングクロスを用いた比較例 3 では、ロービングクロスに不飽和ポリエステル樹脂組成物を含浸することができなかった。

【0021】

【発明の効果】本発明の高強度シートモールディングコンパウンドは、高密度ガラス繊維織物を強化材とするため強度が高いにもかかわらず、低温・低圧成形が可能であり、成形品中に気泡を生ずることなく、美しい成形品を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】図 1 は、シートモールディングコンパウンドの製造工程の一態様の説明図である。

【符号の説明】

- 1 混合機
- 2 不飽和ポリエステル樹脂組成物
- 3 離型フィルム
- 4 コーター
- 5 ガラス繊維織物
- 6 圧延機
- 7 巻取りローラー

【図 1】

